

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088255

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.CI. C08L101/00
C08J 3/20
C08K 9/04
C08L 77/00

(21)Application number : 2000-280767 (71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 14.09.2000 (72)Inventor : NISHIMURA TORU
SAITO MAKIKO
KOBAYASHI KAZUHIKO

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND ITS MANUFACTURING METHOD**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin composition excellent in strength and rigidity as well as in surface appearances, which comprises a thermoplastic resin and a layered silicate composite.

SOLUTION: The thermoplastic resin composition is obtained by melt-kneading (A) a thermoplastic resin and (B) a layered silicate composite, where the layered silicate composite, which has an exchangeable metal cation, existing between layers of a swellable layered silicate, exchanged with an organic onium ion and has the interlayer distance between the plate-like crystal layers of the layered silicate composite of 1.6–2.9 nm, is caused to be contained in an amount of 0.1–40 wt.% in terms of inorganic ash in the thermoplastic resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-88255

(P 2 0 0 2 - 8 8 2 5 5 A)

(43)公開日 平成14年3月27日(2002.3.27)

| (51) Int. Cl. | 識別記号 | F I | テーマコード (参考) |
|---------------|------|------------|-------------|
| C08L101/00 | | C08L101/00 | 4F070 |
| C08J 3/20 | CFG | C08J 3/20 | CFG B 4J002 |
| C08K 9/04 | | C08K 9/04 | |
| C08L 77/00 | | C08L 77/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全10頁)

| | | | |
|----------|------------------------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願2000-280767(P 2000-280767) | (71)出願人 | 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 |
| (22)出願日 | 平成12年9月14日(2000.9.14) | (72)発明者 | 西村 透 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内 |
| | | (72)発明者 | 斎藤 真希子 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内 |
| | | (72)発明者 | 小林 和彦 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東 レ株式会社名古屋事業場内 |
| | | | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 热可塑性樹脂と層状珪酸塩複合体からなる強度や剛性に優れ、かつ表面外観に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 热可塑性樹脂と(B) 層状珪酸塩複合体を溶融混練してなる熱可塑性樹脂組成物であつて、層状珪酸塩複合体が膨潤性層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属陽イオンが有機オニウムイオンで交換され、該層状珪酸塩複合体の板状結晶層の層間距離が1.6~2.9nmである層状珪酸塩複合体を熱可塑性樹脂組成物中の無機灰分量で0.1~40重量%含有せしめる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 熱可塑性樹脂と(B) 層状珪酸塩複合体を溶融混練してなる熱可塑性樹脂組成物であって、(B) 層状珪酸塩複合体が膨潤性層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属陽イオンを有機オニウムイオンで交換してなり、該層状珪酸塩複合体の板状結晶層の層間距離が1.6～2.9nmである複合体であり、(B) 層状珪酸塩複合体を、熱可塑性樹脂組成物中の無機灰分量で0.1～40重量%含有せしめることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】膨潤性層状珪酸塩がスメクタイト系粘土鉱物であることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】膨潤性層状珪酸塩のカチオン交換容量が40～110meq/100gであることを特徴とする請求項1～2いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】(B) 膨潤性層状珪酸塩複合体の層間に存在する有機オニウムイオンが炭素数15～30の四級アンモニウムイオンであることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】(A) 熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂であることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度をa(mol/g)、末端カルボキシル基濃度をb(mol/g)としたとき、その比a/bの値が0.9以上であることを特徴とする請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】膨潤性層状珪酸塩の交換性金属陽イオンを有機オニウムイオンで交換し、層間距離を1.6～2.9nmとした層状珪酸塩複合体を熱可塑性樹脂と溶融混練することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法に関する。具体的には、熱可塑性樹脂と層状珪酸塩からなる機械的性質の改良された熱可塑性樹脂組成物およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、熱可塑性樹脂の機械的性質を改良するために、ガラス繊維や無機充填剤を樹脂に配合することが実施されている。しかし、これら無機フィラーを単純に溶融混練するだけでは、樹脂中の無機フィラーの分散や界面接着も悪く、耐衝撃性が低い、表面外観が悪いといった問題がある。そこで、熱可塑性樹脂と無機フィラーとの親和性または結合力を高める為に、無機フィラーの表面に有機シラン等のカップリング処理を施し、樹脂中のフィラー分散を改良する方法があるが、かかる方法では樹脂と無機フィラーとの間のなじみを良く

する程度であり、十分な改良には到っていない。また、通常のフィラーでは、十分な強度を得るためにには充填量を上げる必要があり、得られる樹脂組成物が高比重になるといった問題も生じてくる。

【0003】一方、無機層状化合物の一種である粘土鉱物は、フィラーとしての使用が古くから試みられているが、混練を行うと二次凝集が起こってしまい、樹脂中への均一な分散が困難であった。そこで、粘土鉱物であるモンモリロナイトや合成雲母の膨潤性を利用して、樹脂

- 10 中へ分散させようとする試みが提案されている。特開平8-12881号公報には層状珪酸塩をホストとし特定の4級アンモニウムイオンをゲストとする層間化合物を用いることで、均一な分散を得ようとする試みがなされている。また、特開平8-151449号公報や特開平9-48856号公報には粘土鉱物を溶媒で膨潤させた後に樹脂と溶融混練し、押出機に設けたベント口を減圧に保持して溶媒を除去し、均一な分散を得ようとする試みが開示されている。しかしながら、これらの方法でも凝集物を完全に無くすことは困難であり、特に層状珪酸塩として、カチオン交換容量が比較的低いものを原料とした場合にその傾向が顕著であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は上述の問題を解消すること、すなわち、熱可塑性樹脂中に層状珪酸塩を凝集することなく均一に分散させ、高剛性で表面外観に優れると言う極めて優れた性質を発現する熱可塑性樹脂組成物を得ることを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の層間距離を有する層状珪酸塩複合体を熱可塑性樹脂と溶融混練することにより高剛性で表面外観に優れると言う極めて優れた性質を発現する熱可塑性樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明に至った。

- 30 【0006】すなわち本発明は、(1)(A) 熱可塑性樹脂と(B) 層状珪酸塩複合体を溶融混練してなる熱可塑性樹脂組成物であって、(B) 層状珪酸塩複合体が膨潤性層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属陽イオンを有機オニウムイオンで交換してなり、該層状珪酸塩複合体の板状結晶層の層間距離が1.6～2.9nmである複合体であり、(B) 層状珪酸塩複合体を、熱可塑性樹脂組成物中の無機灰分量で0.1～40重量%含有せしめることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、(2) 膨潤性層状珪酸塩の交換性金属陽イオンを有機オニウムイオンで交換し、層間距離を1.6～2.9nmとした層状珪酸塩複合体を熱可塑性樹脂と溶融混練することを特徴とする熱可塑性樹脂組成物の製造方法、を主たる構成とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本

発明で用いる（A）熱可塑性樹脂とは、加熱により溶融成形可能な樹脂を言う。その具体例としてはポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアリーレンスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアセタール樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。これらは一種、または二種以上で用いられる。なかでもポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂が好ましく用られる。

【0008】ここで、ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とするポリアミドである。その原料の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、(2,2,4-または2,4,4-)トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ビペラジン、アミノエチルビペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマーもしくはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0009】本発明において、とくに好適に用いられるポリアミド樹脂は、200℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカブロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンジアミド(ナイロン66)、ポリカブロアミド/ポリヘキサメチレンジアミドコポリマー(ナイロン6/66)、ポリテトラメチレンジアミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンデカミド(ナイロン612)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカブロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンジアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンジアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリヘキサメチレンジアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリカブロアミドコポリマー(ナイロン66/6I/6)、ポリヘキサメチレンジアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンセバカミド/ポリカブロアミドコポリマー(ナイロン6T/610/6)、ポリヘキサメチレンセバカミド/ポリヘキサメチレンジアミドコポリマー(ナイロン6T/12/6)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/12/6I)、ポリキシリレンジアミド(ナイロンXD6)およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

- 【0010】とりわけ好ましいものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6/66コポリマー、ナイロン610およびナイロン66/6I/6コポリマー、ならびにナイロン6T/66コポリマー、ナイロン6T/6Iコポリマー、ナイロン6T/6コポリマー、ナイロン6T/12コポリマー、ナイロン6T/12/66コポリマー、ナイロン6T/12/6Iコポリマーなどのヘキサメチレンテレフタラミド単位を有する共重合体から選ばれる少なくとも一種のポリアミドである。これらのポリアミド樹脂は成形性、耐熱性、韌性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。
- 【0011】ポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がないが、ポリアミド樹脂1重量%の9.8%濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が2.0~4.0の範囲のものが好ましい。
- 【0012】本発明で用いられるポリアミド樹脂は、その末端アミノ基濃度をa(mol/g)、末端カルボキシル基濃度をb(mol/g)としたときに、両者の比a/bが0.9以上であることが好ましい。より好ましくは1.0以上、更に好ましくは1.5以上、特に好ましくは3.0以上である。上限については特に制限はないが20以下程度である。かかるa/bとすることで、層状珪酸塩複合体の分散性は更に良好なものとなり、機械特性も一層優れた効果を発現する組成物を得ることができる。

【0013】なお、ポリアミド樹脂の末端アミノ基およびカルボキシル基濃度は次のようにして測定する。末端アミノ基はポリアミド樹脂をフェノール／エタノール混液（フェノール83.5%）に溶解させ、塩酸で中和滴定あるいは電位差滴定する方法で、また、カルボキシル基はポリアミド樹脂をベンジルアルコールに溶解させ、水酸化カリウムで中和滴定する方法で測定される。

【0014】本発明で用いるポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度は $2 \times 10^{-5} \sim 15 \times 10^{-5}$ mol/gであることが好ましく、より好ましくは $3 \times 10^{-5} \sim 12 \times 10^{-5}$ mol/g、特に好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5}$ mol/gである。末端アミノ基濃度をかかる範囲内とすることで、層状珪酸塩複合体の分散性は良好になり、成形品の表面外観も一層優れたものとなる。

【0015】本発明に好ましく用いるポリエステル樹脂とは、芳香環を重合体の連鎖単位に有する熱可塑性のポリエステルを言い、通常、芳香族ジカルボン酸（あるいはそのエステル形成性誘導体）とジオール（あるいはそのエステル形成性誘導体）および／またはヒドロキシカルボン酸とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体であり、液晶性のものであっても非液晶性のものであってもよい。

【0016】かかるポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリブチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1,2-ビス（フェノキシ）エタン-4,4'-ジカルボキシレートのほか、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート／デカンジカルボキシレート、ポリエチレン-4,4'-ジカルボキシレート／テレフタレート、p-Oキシ安息香酸／ポリエチレンテレフタレート、p-Oキシ安息香酸／6-Oキシ-2-ナフトエ酸などの共重合ポリエステルが挙げられる。

【0017】中でも好ましく用いられるものは、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートから選ばれる少なくとも一種のポリエステルである。これらのポリエステル樹脂を成形性、耐熱性、韌性、表面性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

【0018】ポリエステル樹脂の重合度にはとくに制限がなく、ポリブチレンテレフタレートの場合は0.5重量%のO-クロロフェノール溶液中、25°Cで測定した固有粘度として0.80~1.9の範囲であるものが好ましい。より好ましくは特に1.0~1.5の範囲のものである。また、ポリエチレンテレフタレートの場合は上記と同条件で測定した固有粘度として0.36~1.

60の範囲であることが好ましい。より好ましくは0.52~1.35の範囲のものである。

【0019】本発明で用いる（B）層状珪酸塩複合体は、膨潤性層状珪酸塩の層間に存在する交換性金属陽イオンを有機オニウムイオンで交換してなり、その板状結晶層の層間距離が1.6~2.9nmである複合体である。

【0020】本発明で言う膨潤性層状珪酸塩とは、粘土ハンドブック41頁（日本粘土学会編、技報堂（昭和42年1月15日発行））に示されるがごときアルミニウム、マグネシウム、リチウム等の金属を含む八面体シートの上下に珪酸四面体シートが重なって1枚の板状結晶層を形成している2:1型の構造を持つものであり、その板状結晶層の層間に交換性の陽イオンを有している。

【0021】その1枚の板状結晶の大きさは、通常幅0.05~0.5μm、厚さ6~15オングストロームである。また、その交換性陽イオンの陽イオン交換容量は20~300meq/100gのものが挙げられ、より好ましくは陽イオン交換容量が40~110meq/100gである。陽イオン交換容量はメチレンブルー吸着法で測定した値である。

【0022】かかる膨潤性層状珪酸塩の具体例としてはモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスマクタイト系粘土鉱物、バーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、磷酸ジルコニアウム、磷酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、L1型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、L1型四珪素フッ素雲母等の膨潤性雲母等が挙げられ、天然のものであっても合成されたものであっても良い。これらのなかでもモンモリロナイト、ヘクトライトなどのスマクタイト系粘土鉱物が好ましく用いられ、特にモンモリロナイトが最も好ましく用いられる。

【0023】本発明で用いる層状珪酸塩複合体は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換されている。

【0024】有機オニウムイオンとしてはアンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。これらのなかではアンモニウムイオンとホスホニウムイオンが好ましく、特にアンモニウムイオンが好ましい。アンモニウムイオンとしては、一級アンモニウムイオン、二級アンモニウムイオン、三級アンモニウムイオン、四級アンモニウムイオンのいずれであっても良い。

【0025】一級アンモニウムイオンとしては、デシリアンモニウム、ドデシリアンモニウム、オクタデシリアンモニウム、オレイルアンモニウム、ベンジルアンモニウムなどが挙げられる。二級アンモニウムイオンとしては、メチルドデシリアンモニウム、メチルオクタデシリ

アンモニウムなどが挙げられる。三級アンモニウムイオンとしては、ジメチルドデシルアンモニウム、ジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられる。四級アンモニウムイオンとしては、ベンジルトリメチルアンモニウム、ベンジルトリエチルアンモニウム、ベンジルトリブチルアンモニウム、ベンジルジメチルドデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどのベンジルトリアルキルアンモニウムイオン、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルドデシルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウムなどのアルキルトリメチルアンモニウムイオン、ジメチルジオクチルアンモニウム、ジメチルジドデシルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウムなどのジメチルジアルキルアンモニウムイオン、トリオクチルメチルアンモニウム、トリドデシルメチルアンモニウムなどのトリアルキルメチルアンモニウムイオンなどが挙げられる。

【0026】また、これらの他にもアニリン、p-フェニレンジアミン、 α -ナフチルアミン、p-アミノジメチルアニリン、ベンジン、ビリジン、ピベリジン、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などから誘導されるアンモニウムイオンなども挙げられる。

【0027】上述のアンモニウムイオンの中でも、炭素数が15~30の四級アンモニウムイオンを用いることが非常に好ましい。かかる四級アンモニウムイオンとしては、具体的にはトリオクチルメチルアンモニウム、トリメチルオクタデシルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムなどが挙げられ、特にトリオクチルメチルアンモニウム、ベンジルジメチルオクタデシルアンモニウムを用いることが最も好ましい。

【0028】本発明において層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換された層状珪酸塩複合体は、交換性の陽イオンを層間に有する膨潤性層状珪酸塩と有機オニウムイオンを公知の方法で反応させることにより製造することができる。具体的には、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中のイオン交換反応による方法か、層状珪酸塩に液状あるいは溶融させたアンモニウム塩を直接反応させることによる方法などが挙げられる。

【0029】本発明において、層状珪酸塩複合体中に含有される有機オニウムイオンの量は、層状珪酸塩複合体の分散性、溶融時の熱安定性、成形時のガス、臭気の発生抑制などの点から、層状珪酸塩の陽イオン交換容量に対し、0.4~2.0当量の範囲であるものを用いることが好ましく、0.8~1.2当量の範囲のものを用いることが更に好ましい。

【0030】本発明において層状珪酸塩複合体の板状結晶層の層間距離は1.6~2.9nmであることが必要である。ここで層間距離とは、層状珪酸塩複合体の乾燥粉末を広角X線回折測定して得られた面間隔を言う。層

間距離が1.6nm未満の場合または2.9nmを超える場合は、熱可塑性樹脂と溶融混練した場合に層状珪酸塩が均一に分散できず、本発明の目的を達成することができない。層間距離は、用いる層状珪酸塩のカチオン交換容量、有機オニウムイオンのかさ高さ（炭素数）、有機オニウムイオンの量によって調整することができる。

【0031】また、これら層状珪酸塩複合体は上記の有機オニウム塩に加え、反応性官能基を有するカップリング剤で予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得るために好ましく採用される。かかるカップリング剤としてはイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などが挙げられる。

【0032】特に好ましいのは、有機シラン系化合物（以下シランカップリング剤と言うこともある）であり、その具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3,4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどのエポキシ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-ウレイドエチル）アミノプロピルトリメトキシシランなどのウレイド基含有アルコキシシラン化合物、 γ -イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -イソシアナトプロピルトリクロロシランなどのイソシアナト基含有アルコキシシラン化合物、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基含有アルコキシシラン化合物、 γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシランなどの水酸基含有アルコキシシラン化合物、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩等の炭素炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物などが挙げられる。

特に、炭素-炭素不飽和基含有アルコキシシラン化合物が好ましく用いられる。これらシランカップリング剤での層状珪酸塩の処理は、水、メタノール、エタノールなどの極性溶媒中、あるいはこれらの混合溶媒中でシランカップリング剤を層状珪酸塩に吸着させる方法や、ヘンシェルミキサー等の高速攪拌混合機の中に層状珪酸塩を

添加し、攪拌しながらシランカップリング剤あるいは有機溶媒を含む水溶液の形で滴下して吸着させる方法、あるいは層状珪酸塩に直接シランカップリング剤を添加して、乳鉢等で混合して吸着させることによる方法などを挙げることができる。層状珪酸塩をシランカップリング剤で処理する場合には、シランカップリング剤のアルコキシ基の加水分解を促進するために水、酸性水、アルカリ性水等を同時に混合するのが好ましい。また、シランカップリング剤の反応効率を高めるため、水のほかにメタノールやエタノール等の水、シランカップリング剤両方を溶解する有機溶媒を混合してもかまわない。このようなシランカップリング剤で処理した層状珪酸塩を熱処理することによってさらに反応を促進させることも可能である。なお、予め層状珪酸塩をカップリング剤で処理する代わりに、層状珪酸塩複合体と熱可塑性ポリエステルを溶融混練する際に、これらカップリング剤を添加するいわゆるインテグラルブレンド法を用いてもよい。

【0033】本発明において(B)層状珪酸塩複合体の含有量は本発明の熱可塑性樹脂組成物中の無機灰分量として0.1～40重量%である。好ましくは、0.5～20重量%、更に好ましくは1～10重量%である。灰分量が0.1重量%未満であると物性改良効果が小さく、灰分量が40重量%を超えると韌性が低下し、本発明の目的を達成することができない。無機灰分量は熱可塑性樹脂組成物2gを500℃の電気炉中で3時間灰化させて求めた値である。

【0034】本発明では必要に応じて、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体を含有せしめることができる。その具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタコン酸、無水シトラコン酸、無水アコニット酸、またはこれら置換オレフィン化合物の重合体などが挙げられる。なお、オレフィン化合物の重合体にはスチレン、イソブチレン、メタクリル酸エチル、アクリル酸エチルなど、カルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物以外のオレフィン化合物が本発明の効果を損なわない範囲で共重合されていても差し支えないが、実質的にカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物重合体であることが好ましい。オレフィン化合物重合体の重合度は2～100が好ましく、より好ましくは2～50であり、特に好ましくは2～20である。中でも、無水マレイン酸、ポリ無水マレイン酸が最も好ましく用いられる。ポリ無水マレイン酸としては、例えば、ジャーナル・オブ・マクロモレキュラー・サイエンス・レビュー・マクロモレキュラー・ケミストリー (J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.) C13(2)巻、235頁(1975)等に記載のものを用いることができる。

【0035】これらカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重

合体を添加する場合の添加量は熱可塑性樹脂組成物10重量部に対して0.05～10重量部が衝撃強度の向上効果、組成物の流動性の点から好ましく、さらに0.1～5重量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～3重量部である。

【0036】なお、ここで用いるカルボン酸無水物基を分子内に有するオレフィン化合物またはこれらオレフィン化合物の重合体は実質的に熱可塑性樹脂と溶融混練する際に無水物の構造を取ればよく、これらオレフィン化合物またはオレフィン化合物の重合体を加水分解してカルボン酸あるいはその水溶液の様な形態で溶融混練に供し、溶融混練の際の加熱により脱水反応させ、酸無水物を形成させつつ熱可塑性樹脂と溶融混練してもかまわない。

【0037】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂と(B)層状珪酸塩複合体を溶融混練する方法で製造される。溶融混練の方法には特に制限はなく、熱可塑性樹脂の溶融状態下で機械的剪断を行うことができればよい。その処理方法もバッチ式または連続式のいずれでも良いが、連続的に製造できる連続式の方が生産性の面から好ましい。具体的な混練装置にも制限はないが、押出機、特に二軸押出機が生産性の面で好ましい。スクリューアレンジにも特に制限は無いが、層状珪酸塩をより均一に分散させるためにニーディングゾーンを設けることが好ましい。また、溶融混練時に発生する水分や、低分子量の揮発成分を除去する目的で、溶融混練装置にペントロを設けることも好ましく用いられる。

【0038】さらに、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で公知の各種添加成分、例えばガラス繊維、炭素繊維、針状ワラステナイトなどの針状無機充填材、ガラスフレーク、タルク、カオリノン、マイカなどの板状無機充填材、各種エラストマー類などの衝撃性改良材、結晶核剤、着色防止剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミンなどの酸化防止剤、エチレンビスステアリルアミドや高級脂肪酸エチルなどの離型剤、エポキシ化合物、可塑剤、熱安定剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤などの添加剤を含有することができる。

【0039】本発明の熱可塑性樹脂組成物は押出成形、射出成形など通常の加工方法で容易に成形品とすることができます。得られた成形品は少ないフィラー量で、高い曲げ弾性率を示し、表面外観に優れるため、種々のエンジニアリング部品、構造材料に適している。

【0040】本発明が好ましく用いられる具体的用途の例としては各種ギア、各種ケース、センサー、コネクター、ソケット、抵抗器、リレーケーススイッチコイルボビン、ハウジング、コンピューター関連部品などに代表される電気・電子部品、VTR、テレビ、アイロン、ヘアードライヤー、炊飯器、電子レンジ、音響機器、照明器具、冷蔵庫、エアコン、タイプライター、ワードプロ

セッサーなどに代表される家庭、事務電気製品部品、オイルレス軸受、船尾軸受、水中軸受などの各種軸受、モーター部品、ライター、タイプライター、各種ボルト・ナット、電動工具ハウジング、自転車・三輪車・雪上車などのホイールなどの機械関連部品、オルタネーターターミナル、オルタネーターコネクター、ICレギュレーター、ライトディィヤー用ポテンショメーターベース、排気ガスバルブなどの各種バルブ、燃料関係・排気系・吸気系各種パイプ、エアーインテークノズルスノーケル、インテークマニホールド、燃料ポンプ、エンジン冷却水ジョイント、キャブレターメインボディー、キャブレタースペーサー、排気ガスセンサー、冷却水センサー、油温センサー、スロットルポジションセンサー、クランクシャフトポジションセンサー、エアフローメーター、ブレーキバット摩耗センサー、エアコン用サーモスタッフベース、暖房温風フローコントロールバルブ、ラジエーターモーター用ブラッシュホルダー、ウォーターポンブインペラー、タービンベイン、ワイパー・モーター関係部品、デュストリビューター、スタータースイッチ、スタートアーリレー、ワイヤーハーネスコネクター、ウインドウォッシャーノズル、エアコンパネルスイッチ基板、燃料関係電磁気弁用コイル、ヒューズ用コネクター、ホーンターミナル、電装部品絶縁板、ステップモーターローター、ランプソケット、ランプリフレクター、ランプハウジング、ブレーキピストン、ソレノイドボビン、エンジンオイルフィルター、点火装置ケース、リレーボックス、ジャンクションボックス、ホイールキャップ、クリップ、ファスナー、エンジンカバー、シリンドヘッドカバー、タイミングベルトカバー、ラジエータータンクなどの自動車・車両関連部品、住宅の内装・外装部品、構造材料、サッシ部品などの建築資材、椅子脚などの家具関連部品などが挙げられる。

【0041】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳述する。評価項目と測定方法

ポリアミド樹脂の重合度：98%濃硫酸中、25℃、濃度1重量%で測定した相対粘度として求めた。

【0042】ポリアミド樹脂の末端アミノ基濃度：フェノール／エタノール溶液（フェノール83.5%）をチモールブルーを指示薬として用い、塩酸で中和滴定した。

【0043】ポリアミド樹脂の末端カルボキシル基濃度：ベンジルアルコール溶液をフェノールフタレンを指示薬として用い、水酸化カリウムで中和滴定した。

【0044】層状珪酸塩の層間距離：広角X線回折装置（理学電気製RINT1100）を用い、層状珪酸塩複合体の粉末試料を $2\theta=2\sim20$ 度の範囲で測定し、d(001)ピークをもって層間距離を求めた。

【0045】曲げ試験：ASTM D790に準じて測定を行った。用いた試験片は1/2インチ×5インチ×

1/4インチの棒状試験片である。

【0046】表面異物数：80mm×80mm×3mmの角板を成形し、その成形品表面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、一辺2mm×2mmの視野内に存在する直径0.1mm以上の異物数をカウントした。この測定を任意の3点について行い、その平均値として求めた。

【0047】実施例1

Na型モンモリロナイト（陽イオン交換容量8.5meq/100g）100gを温水10リットルに攪拌分散し、ここにベンジルジメチルステアリルアンモニウムクロライド（BDMS：炭素数27）36g（陽イオン交換容量（CEC）に対して1.0倍）を溶解させた温水2リットルを添加して1時間攪拌した。生じた沈殿を濾別した後、温水で洗浄した。この洗浄と濾別の操作を3回行い、得られた固体を80℃で真空乾燥し、層状珪酸塩複合体を得た。広角X線回折で求めた層間距離は1.9nmであった。次に別途合成した相対粘度が2.7

4、末端アミノ基濃度 6.0×10^{-5} mol/g、末端

カルボキシル基濃度 6.0×10^{-5} mol/gのナイロン6樹脂に、この層状珪酸塩複合体を無機灰分量で3重量%となるように配合し、タンブラー・ミキサーでプレブレンンドした後、シリンド温度を250℃に設定したTEX30型二軸押出機（日本製鋼所社製）を用いて溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物はペレタイズした後、80℃で10時間真空乾燥し、シリンド温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い、試験片を得た。機械物性および表面外観の評価結果を表1に示した。

【0048】実施例2

実施例1においてBDMSの添加量をモンモリロナイトの陽イオン交換容量の1.2倍とする以外は同様にして層状珪酸塩複合体を製造し、ナイロン6と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表1に示した。

比較例1

BDMSの添加量をモンモリロナイトの陽イオン交換容量の0.8倍とする以外は実施例1と同様にして層状珪酸塩複合体を製造し、ナイロン6と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表2に示した。

【0049】実施例3～5

アンモニウム塩としてトリオクチルメチルアンモニウムクロライド（TOM：炭素数25、実施例3、4）あるいはジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライド（DMDS：炭素数38、実施例5）を用い、モンモリロナイトの陽イオン交換容量に対して表1に示した割合で反応させる以外は実施例1と同様にして層状珪酸塩複合体を製造し、ナイロン6と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表1に示した。

【0050】比較例2～5

アンモニウム塩としてトリオクチルメチルアンモニウムクロライド（TOM：炭素数25、比較例2）またはジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライド（DMD S：炭素数38、比較例3）またはベンジルトリメチルアンモニウムクロライド（BTM：炭素数10、比較例4、5）を用い、モンモリロナイトの陽イオン交換容量に対して表2に示した割合で反応させる以外は実施例1と同様にして層状珪酸塩複合体を製造し、ナイロン6と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表2に示した。

【0051】比較例6

Na型モンモリロナイトとして陽イオン交換容量120 meq/100gのものを用い、トリオクチルメチルアンモニウムクロリドをCECの1.2倍量加えた他は実施例1と同様にして層状珪酸塩複合体を製造し、ナイロン6と溶融混練し、樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表2に示した。

【0052】実施例6、7

熱可塑性樹脂としてO-クロロフェノール溶液中、濃度0.5%、25℃で測定した固有粘度が1.2のポリブチレンテレフタレート樹脂を合成し、実施例1で用いた層状珪酸塩複合体（実施例6）、実施例2で用いた層状珪酸塩複合体（実施例7）をそれぞれ無機灰分量で2重量%となるように配合し、タンブラー・ミキサーでプレブレンドした後、シリンドラ温度を250℃に設定したTEX30型二軸押出機（日本製鋼所社製）で溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物はペレタイズした後、110℃で10時間熱風乾燥し、シリンドラ温度250℃、金型温度80℃で射出成形を行い、試験片を得た。機械物性および表面外観の評価結果を表3に示した。

【0053】比較例7、8

層状珪酸塩複合体として比較例1（比較例7）、比較例2（比較例8）で用いたものを用いる以外はそれぞれ実施例6と同様にして樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表4に示した。

行った。結果を表4に示した。

【0054】実施例8

熱可塑性樹脂として東レ社製ABS樹脂「トヨラック100」を用い、実施例1で用いた層状珪酸塩複合体を無機灰分量で2重量%となるように配合し、タンブラー・ミキサーでプレブレンドした後、シリンドラ温度を220℃に設定したTEX30型二軸押出機（日本製鋼所社製）で溶融混練し、熱可塑性樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物はペレタイズした後、70℃で4時間熱風乾燥し、シリンドラ温度230℃、金型温度60℃で射出成形を行い、試験片を得た。機械物性および表面外観の評価結果を表3に示した。

【0055】比較例9、10

層状珪酸塩複合体として、比較例3（比較例9）、比較例4（比較例10）で用いたものを用いる以外は実施例8と同様にして樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表4に示した。

【0056】実施例9

熱可塑性樹脂として東レ社製ポリパラフェニレンスルフィド樹脂L2120を用い、実施例1で用いたものと同じ層状珪酸塩複合体を無機灰分量で2重量%となるように配合し、タンブラー・ミキサーでプレブレンドした後、シリンドラ温度を330℃に設定したTEX30型二軸押出機（日本製鋼所社製）で溶融混練し、樹脂組成物を得た。得られた組成物はペレタイズした後、120℃で10時間熱風乾燥し、シリンドラ温度320℃、金型温度135℃で射出成形を行い、試験片を得た。機械物性および表面外観の評価結果を表3に示した。

【0057】比較例11、12

層状珪酸塩複合体として比較例3（比較例11）、比較例4（比較例12）で用いたものを用いる以外はそれぞれ実施例9と同様にして樹脂組成物を得た後、成形・評価を行った。結果を表4に示した。

【0058】

【表1】

表1

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 |
|---------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|
| (A) 熟可塑性樹脂 種類 | | N6 | N6 | N6 | N6 | N6 |
| (B) 層状珪酸塩複合体 層状珪酸塩のCEC | meq/100g | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| アンモニウム塩種類 | BDMS | BDMS | TOM | TOM | DMDS | |
| アンモニウム塩炭素数 | 27 | 27 | 25 | 25 | 38 | |
| アンモニウム塩添加量 | 当量 | 1.0 | 1.2 | 0.8 | 1.0 | 0.8 |
| 層間距離 | nm | 1.9 | 2.1 | 2.0 | 2.4 | 2.8 |
| 複合体含有量 | 重量% | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 曲げ強度 | MPa | 120 | 123 | 123 | 125 | 117 |
| 曲げ弾性率 | GPa | 4.0 | 4.1 | 4.1 | 4.3 | 3.8 |
| 表面異物数 | 個/4mm ² | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

CEC: 閘イオン交換量

[0059]

【表2】

表2

| | | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|---------------------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| (A) 熟可塑性樹脂 種類 | | N6 | N6 | N6 | N6 | N6 | N6 |
| (B) 層状珪酸塩複合体 層状珪酸塩のCEC | meq/100g | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 120 |
| アンモニウム塩種類 | BDMS | TOM | DMDS | BTM | BTM | TOM | |
| アンモニウム塩炭素数 | 27 | 25 | 38 | 10 | 10 | 25 | |
| アンモニウム塩添加量 | 当量 | 0.8 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 1.2 |
| 層間距離 | nm | 1.5 | 3.0 | 3.0 | 1.4 | 1.5 | 3.0 |
| 複合体含有量 | 重量% | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 曲げ強度 | MPa | 113 | 114 | 110 | 109 | 107 | 117 |
| 曲げ弾性率 | GPa | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.1 | 3.1 | 3.4 |
| 表面異物数 | 個/4mm ² | 7 | 5 | 4 | 11 | 12 | 4 |

[0060]

【表3】

表3

| | | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|---------------------------|--------------------|------|------|------|------|
| (A) 熟可塑性樹脂 種類 | | PBT | PBT | ABS | PPS |
| (B) 層状珪酸塩複合体 層状珪酸塩のCEC | meq/100g | 85 | 85 | 85 | 85 |
| アンモニウム塩種類 | BDMS | BDMS | BDMS | BDMS | |
| アンモニウム塩炭素数 | 27 | 27 | 27 | 27 | |
| アンモニウム塩添加量 | 当量 | 1.0 | 1.2 | 1.0 | 1.0 |
| 層間距離 | nm | 1.9 | 2.1 | 1.9 | 1.9 |
| 複合体含有量 | 重量% | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 曲げ強度 | MPa | 89 | 90 | 81 | 142 |
| 曲げ弾性率 | GPa | 3.5 | 3.6 | 3.4 | 4.3 |
| 表面異物数 | 個/4mm ² | 2 | 1 | 3 | 4 |

[0061]

【表4】

表4

| | | 比較例7 | 比較例8 | 比較例9 | 比較例10 | 比較例11 | 比較例12 |
|--------------------|--------------------|------|------|------|-------|-------|-------|
| (A) 熟可塑性樹脂 種類 | | PBT | PBT | ABS | ABS | PPS | PPS |
| (B) 層状硅酸塩複合体 | | | | | | | |
| 層状硅酸塩のCEC | meq/100g | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 | 85 |
| アンモニウム塩種類 | | BDMS | TOM | DMDS | BTM | DMDS | BTM |
| アンモニウム塩炭素数 | | 27 | 25 | 38 | 10 | 38 | 10 |
| アンモニウム塩添加量 | 当量 | 0.8 | 1.5 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| 層間距離 | nm | 1.5 | 3.0 | 3.0 | 1.4 | 3.0 | 1.4 |
| 複合体含有量 | 重量% | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 曲げ強度 | MPa | 77 | 75 | 75 | 71 | 119 | 116 |
| 曲げ弾性率 | GPa | 2.7 | 2.9 | 2.6 | 2.5 | 3.5 | 3.6 |
| 表面異物数 | 個/4mm ² | 11 | 8 | 13 | 15 | 19 | 16 |

【0062】

【発明の効果】本発明によれば、機械的性質に優れた樹脂組成物が容易に得られ、特に無機灰分量が少なくても曲げ弾性率など剛性に優れ、成形品表面外観の良好な樹

脂組成物が得られるので、自動車部品、電機・電子部品、建材、家具、日用雑貨品などの成形品用に適している。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA54 AA71 AB09 AC27 AD01
AE01 FA04 FA13
4J002 BB011 BC021 BG001 BN151
CB001 CF041 CF051 CF061
CF071 CF081 CF161 CF181
CG001 CH071 CL011 CL031
CL051 CN011 DH046 DJ006
DJ056 FA016 FB086 FB096
FB106 FB136 FB146 FB156
FD010 FD016 FD160 GL00
GM00 GM05 GN00 GQ00 GQ01